第29卷 第4期 2015 年 4 月
材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 29 No. 4 April 2015

片状镍粉对氟碳涂层抗渗透性的影响*

王思齐[1] 刘福春[1] 陈军君[2] 韩恩厚[1] 徐 松[2] 胡波涛[2] 陆佳政[2]

1. 中国科学院核用结构材料与安全性评价重点实验室 中国科学院金属研究所 沈阳 110016
2. 国网湖南省电力公司科学研究院 长沙 410007

摘 要 对不同体积分数的片状镍粉氟碳涂层进行盐雾实验、电化学测试及分析和水蒸气透过率测试, 研究了片状镍粉体积分数对氟碳涂层抗渗透性能的影响。结果表明: 镍粉的体积分数为5%时涂层的综合性能最好, 镍粉体积分数大于15%时涂层的抗渗透性能随着镍粉体积分数的增大而降低。

关键词 材料失效与保护, 片状镍粉, 氟碳涂层, 盐雾实验, 电化学阻抗谱, 抗渗透性能

分类号 TB304 文章编号 1005-3093(2015)04-0255-07

Influence of Flaky Nickel Powder on Permeation Resistance of Fluorocarbon Coatings

WANG Siqi[1] LIU Fuchun[1**] CHEN Junjun[2] HAN En-Hou[1] XU Song[2] HU Botao[2] LU Jiazheng[2]

1. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

2. Hunan Electric Power Corporation Research Institute, Changsha 410007, China

*Supported by National Science and Technology Support Program No.2012BAB15B00, and State Grid Practical Project No. KG12K16004.

Manuscript received August 11, 2014; in revised form November 5, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)23915895, E-mail: fcliu@imr.ac.cn

ABSTRACT The influence of flaky nickel powder as pigment on the permeation resistance of fluorocarbon based coatings was investigated by salt spray tests, EIS tests and measurement of water vapor transmission rate. The results show that among others the coating with a volume fraction 5% of flaky nickel powder exhibited the best comprehensive performance, however its resistance to water permeation degraded greatly for the coating with higher volume fraction of flaky nickel powder up to 15%.

KEY WORDS materials failure and protection, flaky nickel powder, fluorocarbon coating, salt spray test, EIS, permeation resistance

有机涂层的腐蚀防护作用, 主要体现在对腐蚀介质的屏蔽和对腐蚀过程的抑制。在金属防腐蚀涂层中加入颜料, 是降低涂层渗透性的常用方法。颜料在涂层中起钝化或者屏蔽作用, 阻隔腐蚀介质与基底的接触, 部分金属颜料还提供阴极保护作用[1], 提高防腐蚀的能力。

片状颜料是具有较大径厚比的鳞片状微小粉末, 形成层层交叠排列, 能延长腐蚀介质在涂层中的扩散路径, 增大屏蔽作用, 提高涂层抗渗透和防腐蚀的能力。用作片状颜料的材料, 有玻璃鳞片[2, 3]、云母、石墨、金属等。其中片状锌粉、铝粉、锌铝合金粉等片状金属颜料兼具屏蔽作用和阴极保护作用, 广泛应用在防腐涂层领域[4]。金晓鸿[5]等比较了鳞片状锌粉和普通球状锌粉的作用, 发现富锌底漆中鳞片状锌粉可将球状锌粉的用量减少到1/3而不影响其防腐蚀性能。S.González[6]等研究发现, 含有10%体积分数(下同)铝粉的环氧树脂涂层, 对碳钢有很好的保护作用。这种保护作用, 缘自铝粉本身的阴极保护作用及其反应产物在涂层孔洞处的沉淀。

镍粉作为片状颜料加入有机涂层中很早就有报道[7, 8]。镍粉的价格适中且具有铁磁性, 作为功能性填料添加到涂料中起电磁屏蔽作用[9]。本文采用盐

* 国家科技支撑计划2012BAB15B00和国家电网公司总部科技项目KG12K16004资助项目。
2014年8月11日收到初稿; 2014年11月5日收到修改稿。
本文联系人: 刘福春, 研究员

雾试验和电化学阻抗测试分析的方法研究片状镍粉的含量对涂层抗渗透性能的影响。

1 实验方法

1.1 复合镍粉氟碳树脂涂层的制备

实验用镍粉为片状标准水基镍粉，呈鳞片状，尺寸为30−50 μm(图1)。

实验用基体为经喷砂处理的Q235钢，尺寸为150 mm×70 mm×3 mm。以醋酸丁酯作为溶剂，将相应量的氟碳树脂(LF200)与溶剂混合后加入聚酰胺蜡，在1800 r/min的分散机中搅拌5 min后加入片状镍粉，继续搅拌20 min制得预定颜料体积分数的氟碳涂料。固化剂为异氰酸酯，型号为3390(固含量为90%)，基料与固化剂配比按NCO∶OH=1∶1(摩尔比)确定。共制得0、5%、15%、25%、35%五种镍粉颜料体积分数(下同)的镍粉氟碳涂料。

涂层的制备：在0.6 MPa压力下进行空气喷涂，将其在室温下放置7 d使其固化，用于盐雾试验的涂层干膜厚度为(75±10) μm，用于电化学试验涂层干膜厚度为(95±10) μm。

1.2 复合镍粉氟碳树脂涂层的性能测试

用XL30 ESEM-FEG环境扫描电镜(SEM)观察镍粉的微观形貌。

依据国家标准GB/T 9286-1998测试涂层附着力，依据国家标准GB/T 1731-1993测试涂层柔韧性，依据国家标准GB/T 1732-93测试涂层冲击强度。依据国家标准GB/T 1771-2007进行盐雾试验，采用连续喷雾方式。溶液为5%NaCl(质量分数)溶液，试验温度为(35±2)℃。

使用DMAX/2400 X射线衍射仪(XRD)对涂层进行衍射分析(CuK_α, 40 kV, 100 mA)。

采用273A电化学阻抗测试系统测试电化学阻抗谱(EIS)。在开路电位下进行测量，测量频率范围为100 kHz−10 mHz，测量信号为幅值10 mV的正弦波。采用三电极体系电解池，辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，涂层/基体试样为工作电极，工作电极的有效面积约为12.56 cm^2，腐蚀介质为3.5%NaCl溶液。用ZSimpWin阻抗分析软件进行处理交流阻抗数据。

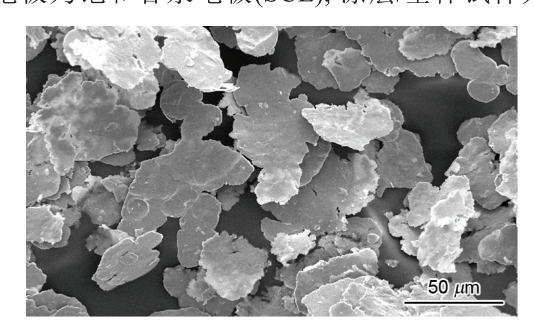


图1 片状镍粉的SEM像

Fig.1 SEM image of the flaky nickel powder

依据国家标准GB 5211.15-88测试镍粉的吸油量。使用STW-8/120D水蒸气透过率测试仪，依据国家标准GB/T 1037测试水蒸气透过率，试验湿度30%，温度25℃，试样面积33 cm^2。

2 结果和讨论

2.1 涂层的力学性能

表1列出了不同体积浓度涂层力学性能测试结果。可以看出，涂层的附着力、柔韧性和冲击强度随着镍粉体积分数的增大没有明显变化。这些性能基本由氟碳树脂本身决定，加入35%的镍粉并未使这些性能降低。

2.2 涂层的盐雾实验

含有不同体积分数镍粉的样板在500 h后的盐雾试验结果如图2所示。从图2可以看出，盐雾试验500 h后各种涂层表面划痕处均出现不同程度的起泡和腐蚀，其中0、5%体积分数的2种涂层起泡面积相对较小，0涂层样板表面有60%以上的起泡面积，其中大多数为微泡，也有6%的小泡和3%的中泡，个别地方出现大泡，最大锈蚀扩展宽度为7−8 mm；5%体积分数的涂层样板的划痕两侧涂层起泡面积最小，约为10%，最大锈蚀扩展宽度仅有3 mm；体积分数为15%的涂层表面腐蚀现象较为严重，划痕两侧起泡面积在80%以上，6%以上为大泡，并且表面出现30%左右的锈蚀，最大锈蚀扩展宽度为5 mm；颜料体积分数为25%和35%的样板表面锈蚀均很严重，样板表面已经完全锈蚀。在500 h盐雾实验过程中5%样板起泡较少，而0、15%样板均有逐渐扩大的起泡面积，25%和35%的样板在盐雾实验开始后的48 h即开始有锈点产生，在120 h后样板表面即严重锈蚀。结果表明，添加少量镍粉(体积分数5%)使氟碳涂层的耐盐雾性提高，但是添加量过大导致耐腐

表1 涂层的力学性能

Table 1 The mechanical properties of coatings

PVC of Nickel Powder/%	Adhesion /Grade	Flexibility /mm	Impact resistance /kg•cm^{-1}
0	1	1	50
5	1	1	50
15	1	1	50
25	1	1	50
35	1	1	50

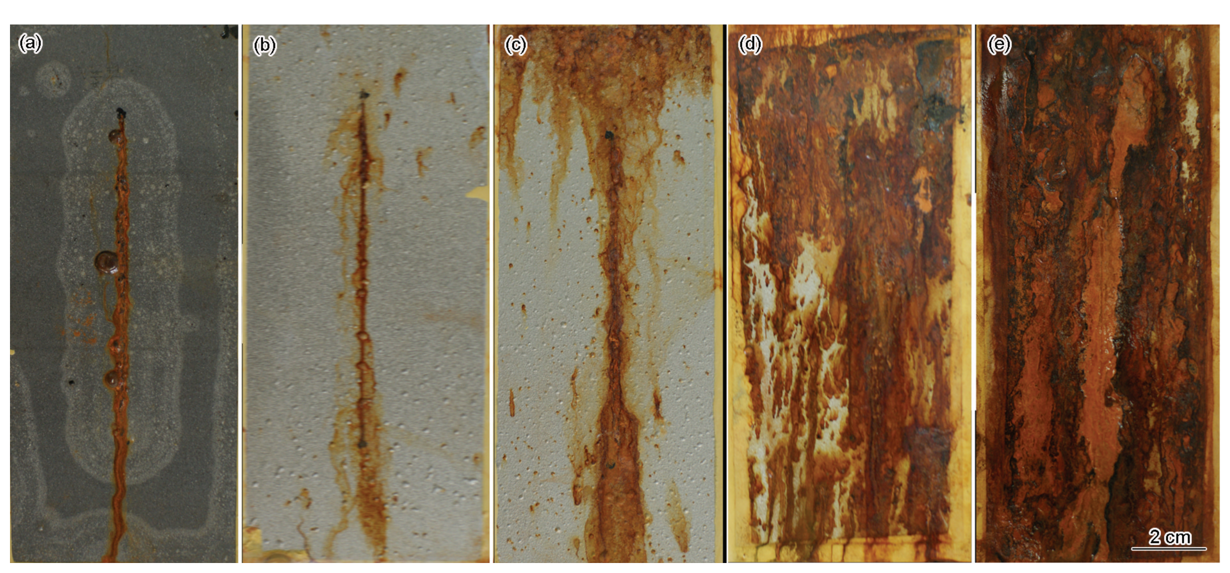


图2 涂层试样盐雾试验800 h后的形貌

Fig.2 Coated panels after salt spray tests for 800 h, (a) 0, (b) 5%, (c) 15%, (d) 25%, (e) 35%

蚀性下降, 25%体积分数以上的高添加量使氟碳涂层的耐盐水腐蚀性变得极差。

为了进一步研究片状镍粉在盐雾实验中对涂层的作用, 将5%的镍粉氟碳涂层在盐雾实验前和实验后靠近划痕处的部分进行了XRD测试(图3)。可以看出, 在盐雾实验前后涂层的XRD谱完全一致, 均为纯镍的尖峰, 说明涂层中的镍粉并未受到盐水腐蚀, 持续起着阻挡作用。

2.3 EIS测试结果与分析

图4给出了各涂层在3.5% NaCl溶液中经过不同浸泡时间的Bode图和Nyquist图。可以看出, 对于镍粉体积分数0的氟碳涂层, 在刚开始浸泡时保持了较大的阻抗模值, 约10^{10} Ω·cm²。在浸泡3−7 d时阻抗模值略有减小, 但是Nyquist图上仍然只有一个时间常数的特征, 说明随着浸泡时间的延长溶液渗入涂层中。在浸泡312 h后Nyquist图上出现了明显的第二个容抗弧, 阻抗模值大幅度减小至10^6 Ω·cm², 说明溶液已经渗入到基底, 达到了浸泡中期。而后随着浸泡时间的延长阻抗模值又增大至10^8 Ω·cm², 在浸泡672 h后又稍有下降。其原因可能是涂层与基底表面出现了腐蚀产物, 在一定时间内抑制了腐蚀的扩展, 但是随着时间推移, 局部腐蚀继续发展, 导致交流阻抗值下降。

镍粉体积分数为5%的涂层在整个浸泡过程中都保持了10^9−10^{10} Ω·cm²的较大交流阻抗模值, 在Nyquist图上未发现第二个时间常数, 说明一直处于浸泡初期, 溶液未渗透入基底, 保持出了良好的耐腐蚀和抗渗透性。

镍粉体积分数为15%的涂层在浸泡开始0.5 h后低频端阻抗模值即低于10^6 Ω·cm², 说明涂层防护能力较低, 浸泡6 h后在阻抗谱Nyquist图上即出现了2个时间常数的特征。这表明, 在开始浸泡时腐蚀介质即已开始渗入涂层, 贯穿涂层的传输通道已形成, 基底开始被腐蚀。在整个浸泡过程中涂层阻抗模值一直持续下降, 且容抗弧持续减小, 说明腐蚀逐渐发展。

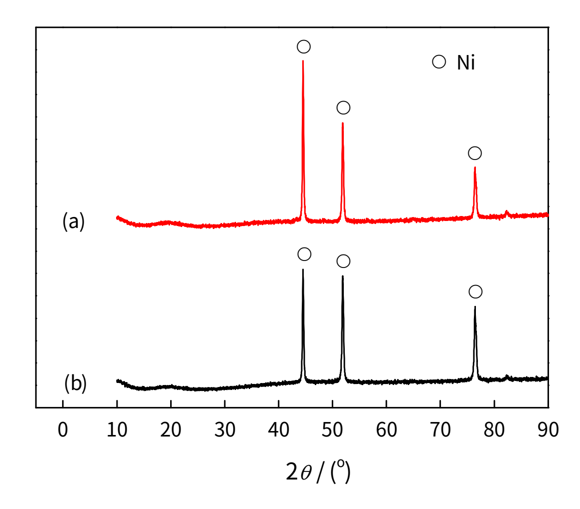


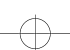
图3 5%镍粉的试样划痕区盐雾实验前后的XRD谱

Fig.3 XRD spectra of Ni 5% coated panels in scribe area before (a) and after (b) salt spray test

镍粉体积分数为25%的涂层从浸泡开始0.5 h起阻抗模值即低于10^5 Ω·cm², 浸泡3 h后交流阻抗的大幅度降低和容抗弧的大幅收缩, 说明涂层已经失效。镍粉体积分数为35%的涂层与25%的涂层情况类似, 在开始浸泡0.5 h后阻抗模值已经很低, 说明涂层已开始失效。实际上, 在浸泡24 h后体积分数为25%和35%的涂层表面已经出现了可见的大面积锈蚀。

图4 不同体积浓度涂层的Bode图和Nyquist图

Fig.4 Bode and Nyquist plots of the coated panels with different contents, (a) 0, (b) 5%, (c) 15%, (d) 25%, (e) 35%



为了解析涂层在浸泡过程中的变化趋势，采用等效电路图拟合阻抗数据。根据不同时期涂层的具体情况，采用了如图5的3种等效电路[10]。因为涂层中的镍粉有一定的弥散效应，采用常相位角元件代替电容元件来模拟涂层电容。图5a表示浸泡初期的情况，此时涂层有比较好的屏蔽作用，能很好地隔绝腐蚀介质与基底的接触，Nyquist图上仅有一个容抗弧，其中R_s表示溶液电阻，常相位角元件Q_c对应涂层电容的情况，电阻R_c为涂层电阻。图5b表示浸泡中后期的情况，腐蚀介质开始渗入涂层，出现了第二个时间常数，R_p表示涂层表面微孔电阻，Q_{dl}表示涂层下的双电层电容，R_{corr}表示溶液穿过涂层渗透到金属表面时，发生电极反应的电阻。图5c表示在浸泡后期腐蚀介质通过漆膜到达金属表面，Bode图上低频部分出现了对应腐蚀介质的扩散过程的斜线，表明在界面区因基底的腐蚀反应速度加快形成的新扩散层，用Z_w表示扩散层的Warburg阻抗。

图6给出了不同涂层的涂层电阻随浸泡时间的变化。从图6可以看出，镍粉体积分数为15%、25%和35%的涂层电阻一直都相对较小。而体积分数为0的涂层保持相对较高的涂层电阻，但是整体是下降趋势，且有一个明显的低谷后增长又降低的过程，体积分数为15%的涂层也出现类似的情况。在整个浸泡过程中，体积分数为5%的涂层电阻除一开始有降低，6 h后一直保持10^9 Ω·cm^{2}的高涂层阻抗，超过体积分数为0的涂层一个数量级，且始终未出现下降趋势。涂层电阻是涂层抗腐蚀性介质渗透能力的重要反应，可用来评价涂层的防护性能。体积分数为5%的镍粉氟碳涂层的涂层电阻处于较高的水平，且变化不大，说明镍粉添加适量，具有最好的抗腐蚀性介质渗透的能力。

水在涂层中的传输可改变聚合物的介电常数，从而改变聚合物的电容。可使用Brasher-Kingsburg方程[11]

$$\varphi = (\lg C_t - \lg C_o)/\lg 80$$

计算涂层中水的吸收量。其中φ为水传输进入涂层的体积分数，C_t和C_o分别为时间t时的电容和初始电容。将由等效电路拟合出的涂层电容值的变化带入上述公式，可计算出不同涂层吸水的体积浓度随浸泡时间的变化。涂层吸水率随时间变化的拟合结果，如图7所示。可以看出，镍粉体积分数为5%和15%的涂层，最后稳定时的吸水量比体积分数为0的涂层低，说明此添加量的片状镍粉起到了抑制水渗透的作用。而对于体积分数为25%和35%的涂层，因为涂层失效较快，抗水分渗透的作用较弱。

2.4 涂层剥离膜的水蒸气透过率测试

材料的水蒸气透过率是单位时间透过单位面积的水蒸气质量，表征材料的阻隔性能。使用厚度为(50±5) μm的各体积分数镍粉的氟碳涂层进行水蒸气透过率测试，结果列于表2。

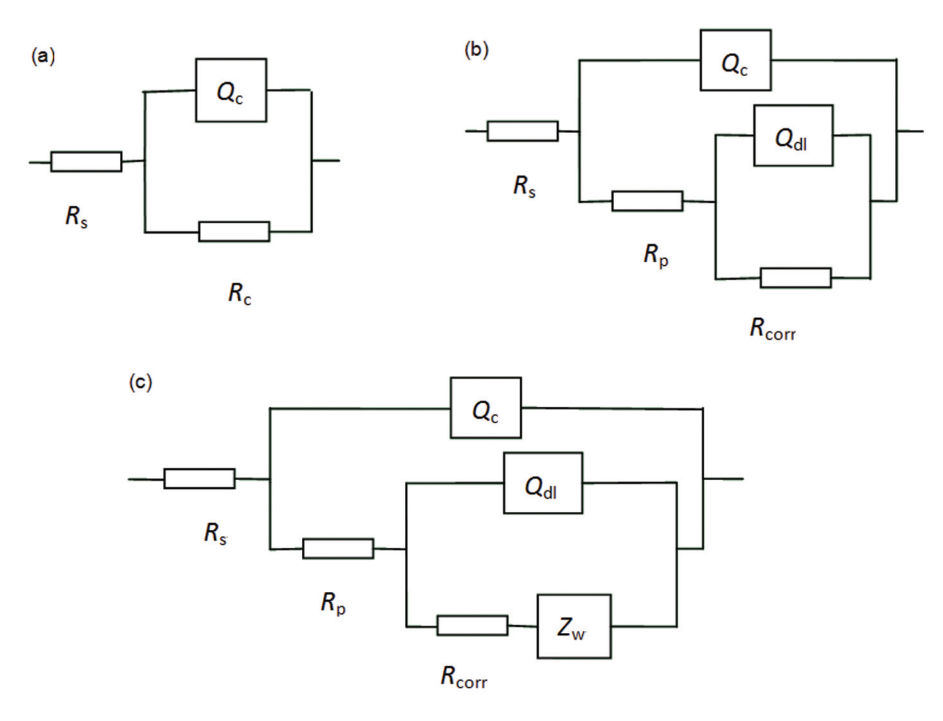


图5 不同浸泡时期的等效电路图

Fig.5 EEC models for the coated panels at different immersion stages, (a) equivalent circuit for the intact coating with one time constant, (b) equivalent circuit for the coating with two-time constants, (c) equivalent circuit for the coating with two-time constants and Warburg impedance

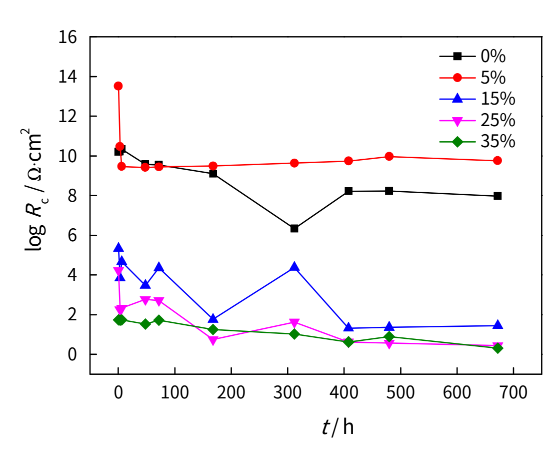


图 6 涂层电阻随浸泡时间的变化

Fig.6 The change of coating resistance with immersion time

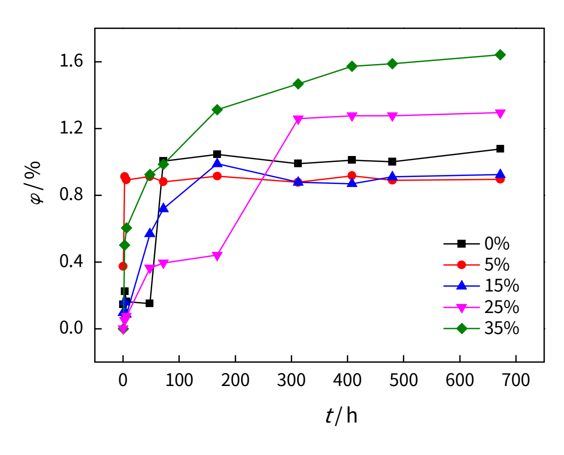


图 7 涂层吸水量随浸泡时间的变化

Fig.7 Change of water absorption of the coatings with immersion time

表 2 涂层的水蒸气透过率

Table 2 Water vapor transmission rates of coatings

Content of nickel powder/%	Transmission rate of water vapor /g/(m²·d)
0	9.929
5	3.922
15	2.112
25	13.5055
35	1219.863

可以看出, 对于镍粉体积分数为0-25%的涂层, 在体积分数小于15%时水蒸气透过率随镍粉体积浓度增大而减小, 体积分数大于15%后因体积浓度过大涂层的缺陷开始增多, 水分可以直接通过宏观缺陷, 片状镍粉的阻隔作用减小。而对于体积分数为35%的涂层, 过多的缺陷使涂层失去了阻隔作用。这与之前通过涂层电容拟合得到的涂层吸水量结果一致。

2.5 片状镍粉的临界体积浓度(CPVC)测定

颜料的临界体积浓度(CPVC), 指的是在颜料体积浓度(PVC值)增加过程中漆基树脂恰好润湿所有颜料粒子时的PVC值。当颜料的PVC值大于CPVC时, 因为树脂不足以完全浸润颜料和填充颜料间的孔隙, 导致涂层的综合性能下降, 介质的渗透率提高。

颜料的吸油量(OA), 指100 g颜料恰好可以被亚麻仁油完全浸润结成糊状所需的亚麻仁油的质量(g)。根据颜料的吸油量, 使用公式

$$CPVC = 1/(1 + OA \cdot \rho/93)$$

可计算该颜料的CPVC值[12]。ρ为颜料的密度(g/cm^3)。

通过实验测定, 片状镍粉的吸油量为60 g, 计算出CPVC值为14.8%。与实验结果较一致, 当镍粉体积浓度小于CPVC值时抗渗透性强于清漆, 且随着体积分数的增加而增大, 当镍粉的体积浓度大于CPVC值时抗渗透性能出现明显下降。为了保障涂层良好的综合性能, 选用CPVC值的0.2-0.7为颜料的体积浓度[13], 本实验所用的5%PVC值处于这一范围内。

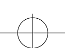
综上所述, 通过对不同镍粉体积浓度涂层的盐雾实验、电化学实验拟合和水蒸气透过率的测试, 以及对镍粉的CPVC值的测定和计算, 所得的结果基本一致, 即镍粉在涂层中的添加量为5%时得到较好的综合性能, 抗蚀性和抗渗透性均较好。添加量大于15%时超过了镍粉的CPVC值, 涂层的抗渗透性能出现下降。因为镍粉体积浓度过大时起粘合作用的氟碳树脂相对不足, 无法完全浸润镍粉, 颜料体积浓度的增大还导致涂层粘度的增加, 更容易形成缺陷, 降低了涂层的抗渗透性能。

3 结　论

添加5%镍粉的氟碳涂层的抗渗透性能, 优于未添加镍粉的氟碳涂层。镍粉为15%的氟碳涂层处于临界体积分数附近, 抗腐蚀性能较差而抗渗透性能略微优于5%的涂层。镍粉添加量为25%和35%的氟碳涂层, 因添加量超过了镍粉的临界体积浓度(14.8%)其抗渗透性能反而比未添加镍粉的氟碳涂层差, 且体积分数为25%和35%的涂层失效速度很快。镍粉的适量添加(PVC5%)可提高涂层的抗渗透性能, 添加量超过镍粉的临界体积分数(PVC≥14.8%)反而使涂层的抗渗透性能下降。

参 考 文 献

1　E. P. M. Van Westing, G. M. Ferrari, J. H. W. De Wit, The determination of coating performance with impedance measurements- IV.



Protective mechanisms of anticorrosion pigments, Corrosion Science, **36**(8), 1323(1994)

2 S. Sathiyanarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, Corrosion protection coating containing polyaniline glass flake composite for steel, Electrochimica Acta, **53**(5), 2087(2008)

3 J. González- Guzmán, J. J. Santana, Resistance of metallic substrates protected by an organic coating containing glass flakes, Progress in Organic Coatings, **68**(3), 240(2010)

4 JIAO Zhiwei, LIU Kui, Application of metallic flake pigments in anticorrosive coatings, Journal of Materials Protection, **45**(11), 38 (2012)
(焦志伟, 刘　葵, 片状金属颜料在防腐蚀涂层中的应用, 材料保护, **45**(11), 38 (2012))

5 JIN Xiaohong, ZHENG Tianshui, A study on lamellar zinc based epoxy primers, Journal of Materials Protection, **32**(4), 25(1999)
(金晓鸿, 郑添水, 鳞片状锌基环氧富锌底漆的研究, 材料保护, **32** (4), 25(1999))

6 S. González, F. Cáceres, V. Fox, R.M.Souto, Resistance of metallic substrates protected by an organic coating containing aluminum powder, Progress in Organic Coatings, **46**(4), 317(2003)

7 A. C. Hart, Use of a new range of metallic flake pigments in organic coatings, Transactions of the Institute of Metal Finishing, **61**(4), 150(1983)

8 Bieganska Barbara, Zubielewicz Malgorzata, Smieszek Edward, Influence of barrier pigments on the performance of protective organic coatings, Progress in Organic Coatings, **16**(3), 219(1988)

9 TIAN Juntao, GONG Chunhong, YU Laigui, WU Zhishen, ZHANG Zhijun, Investigation on the electromagnetic shielding effectiveness of the composite paints filled with ultrafine and micro- size Ni particles, Journal of Functional Materials, **39**(10), 1615 (2008)
(田俊涛, 龚春红, 余来贵, 吴志申, 张治军, 超细镍粉/ 微米镍粉复合电磁屏蔽涂料的研究, 功能材料, **39**(10), 1615(2008))

10 ZHANG Jianqing, CAO Chunan, Study and evaluation on organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy, Corrosion and Protection, **19**(3), 99(1998)
(张鉴清, 曹楚南, 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层, 腐蚀与防护, **19**(3), 99(1998))

11 D. M. Brasher, A. H. Kingsbury, Plasma-polymerised coatings used as pre-treatment for alumi -nium alloys, Journal of Applied Chemistry, **4**(2), 62(1954)

12 LIN Zhe, Application of PVC and CPVC in the coatings’ recipe design, China Paint, **20**(3), 12(2005)
(林　喆, PVC 和 CPVC 在涂料配方设计中的应用, 中国涂料, **20** (3), 12(2005))

13 N. L. Thomas, The barrier properties of paint coatings, Progress in Organic Coatings, **19**(2), 101(1991)